

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

⑥

(11)Publication number : 2001-357875

(43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-177467

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.06.2000

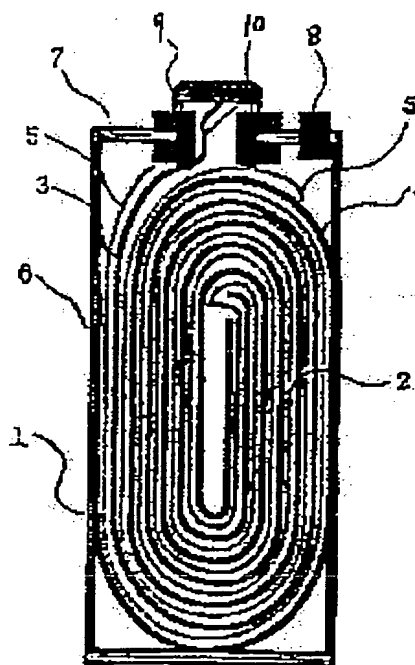
(72)Inventor : SHICHIMOTO KATSUYA  
MURAI TETSUYA  
USUMI TAKESHI  
KITANO SHINYA  
MORI SUMIO  
TAGAWA MASAHIRO  
KUWABARA YOSHIHIRO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having excellent anti-overcharge performance.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery is composed of a positive electrode containing a substance occluding and emitting lithium ions, a negative electrode consisting of carbon material occluding and emitting lithium ions, and a non-aqueous electrolyte, wherein N,N-dimethyl formamide(DMF) is included in a solvent of non-aqueous electrolyte.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-357875  
(P2001-357875A)

(43)公開日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

データベース(参考)  
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-177467(P2000-177467)

(22)出願日 平成12年6月13日(2000.6.13)

(71)出願人 000004282  
日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地  
(72)発明者 七元 克哉  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 村井 哲也  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 羽隅 毅  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

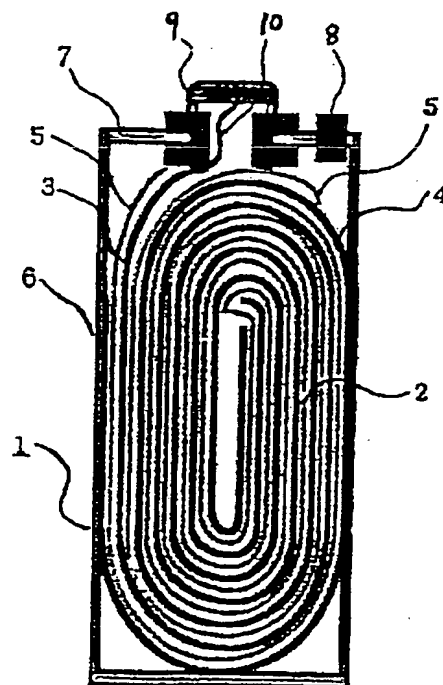
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 耐過充電性能に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えた電池において、非水電解液の溶媒中にN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を含む非水電解質二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えた電池において、前記非水電解液の溶媒中にN、N-ジメチルホルムアミド(DMF)を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液の溶媒としてDMFを含んだ非水電解質二次電池、特に、耐過充電性能に優れた非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子技術の進歩により携帯電話、ノートパソコン、ビデオカメラ等の電子機器の高性能化、小型化軽量化が進み、これらの電子機器に使用できる高エネルギー密度の電池を求める要求が非常に強くなっている。このような要求を満たす代表的な電池は、リチウムが負極活物質として用いられたリチウム二次電池である。

【0003】 リチウム二次電池は、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料が集電体に保持されてなる負極板、リチウムコバルト複合酸化物のようなリチウムイオンを吸蔵放出するリチウム複合酸化物が集電体に保持されてなる正極板、非プロトン性の有機溶媒に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩が溶解された電解液を保持するとともに負極板と正極板との間に介在されて両極の短絡を防止するセパレータとからなっている。

【0004】 そして、これら正極板及び負極板は、薄いシートないし箔状に成形され、これらがセパレータを介して順に積層又は渦巻き状に巻回されて発電要素とされ、この発電要素が、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はアルミニウム等の金属缶または、金属、樹脂のラミネートフィルムからなる電池容器に収納された後、電解液が注液され、密封されて電池として組み立てられる。また近年は、ポリマー電解質層を極間にそなえたポリマー電池も同様の構成をとることが多い。

【0005】 ところで、一般に電池にはその使用環境に合わせて種々の性能が求められるが、この中の一つに耐過充電性能がある。これは、例えば、定められた電圧以上に電池を充電し、電池の劣化、破損の程度を測定することによって評価される性能であって、上記のようなリチウム二次電池において重要な性能である。

【0006】 この耐過充電性能を向上させる方法には種々の方法が有るが、上記のようなリチウム二次電池では、電池の構造、正負極、セパレータ、電解質濃度や電解液の溶媒組成を最適化したりすることによってその特性の向上が図られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 現在市販されているリチウム二次電池は、充電制御がなされており、通常使用時には電池が破損したり、劣化しないように配慮されている。しかしながら、異常使用時(例えば、電池が収納されている電池パックが解体され、直接充電されてしまった場合など)においては、このような制御がないために、電池が過充電状態になる可能性があるため、このような場合でも過充電された電池が破損することの無いように配慮する必要がある。

【0008】 本願発明は、リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池が過充電状態になった場合でも電池が破損することの無いようにしたものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本願発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、DMFを用いることにより優れた耐過充電性能が得られることを見出し、本願発明を成すに至った。すなわち、本願発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えた電池において、前記非水電解液の溶媒中に、DMFを含むことを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明のようにDMFを用いることによって、耐過充電性能が向上する理由は明確には説明できていないが、電池が過充電状態になった際、DMFが正極上で酸化分解されることによって発熱し、セパレータのシャットダウンを促進したこと、また、発生したガスにより、安全弁の作動や、ケースの開口を促進したこと等が考えられる。

【0011】 本発明における非水電解質二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質ならどのような物質でも使用可能である。その中でも、一般式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (ただし、Mは一種以上の遷移金属)を主体とする化合物を単独でまたは二種以上を混合して使用することが好ましく、特に放電電圧の高さから遷移金属MとしてCo、Ni、Mnからなる遷移金属を使用することが望ましい。

【0012】 負極活物質としても、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質ならどのような物質でも使用可能である。その中でも、コークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができるが、特に、安全性の高さから炭素質材料を用いるのが望ましい。

【0013】 非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テ

トラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができるが、放電特性の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートを混合して使用する事が望ましいが、これに限定されるものではない。なお、本願発明ではこれらの非水電解液にDMFを添加する。

【0014】非水電解質の溶質としての電解質塩は、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。これらの中では $\text{LiPF}_6$ を用いるのが好ましい。

【0015】また、上記電解質塩の代わりに又は補助的に固体のイオン伝導性ポリマー電解質を用いることもできる。この場合、非水電解質二次電池の構成としては、正極、負極およびセパレータと有機又は無機の固体電解質と非水電解液（溶媒又は溶媒及び電解質塩）との組み合わせ、又は正極、負極およびセパレータとしての有機又は無機の固体電解質膜と非水電解液（溶媒又は溶媒及び電解質塩）との組み合わせがあげられる。ポリマー電解質膜がPVDF、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル又はポリエチレングリコールおよびこれらの変成体などの場合には、軽量で柔軟性があり、巻回極板に使用する場合に有利である。さらに、電解質としてはポリマー電解質以外にも、有機ポリマー電解質と無機固体電解質との混合材料などを使用することができる。

【0016】また、本発明の非水電解質二次電池はその構成として正極、負極およびセパレータと非水電解質との組み合わせからなっているが、セパレータとしては、多孔性ポリ塩化ビニル膜などの多孔性ポリマー膜やイオン導伝性ポリマー電解質膜を単独または組み合わせで使用することができる。さらに電池の形状としては円筒形、角形、コイン型、ボタン型、ラミネート型などの種々の形状にすることができる。

#### 【0017】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について説明するが、本発明は本実施例により何ら限定されるものではなく、その主旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0018】【実施例1】図1は本発明非水電解質二次電池の一実施例を示す角形電池の縦断面図であり、この角形非水電解質二次電池1は、アルミ集電体に正極合材を塗布してなる正極3と、銅集電体に負極合材を塗布し

てなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状の電極群2と、非水電解液とを電池ケース6に収納してなる幅30mm高さ48mm厚み6mmのものである。

【0019】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により電氣的に接続されている。

【0020】正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8重量%と導電剤であるアセチレンブラック5重量%とリチウムコバルト複合酸化物である正極活物質87重量%とを混合してなる正極合材に、N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、これを厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0021】負極板は、グラファイト（黒鉛）90重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10重量%とを混合してなる負極合材に、N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、これを厚さ15 $\mu\text{m}$ の銅箔集電体両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0022】セパレータには、ポリエチレン微多孔膜を用い、また、非水電解液には、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7（体積比）の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2mol/l溶解させ、DMFの濃度が5.0重量%となるように添加したものをを用いて角形非水電解質二次電池を作成した。

【0023】【実施例2】上記実施例1の電池で用いた非水電解液中のDMFの濃度を1.0重量%とした以外は実施例1と同様にして実施例2の角形非水電解質二次電池を作成した。

【0024】【実施例3】上記実施例1の電池で用いた非水電解液中のDMFの濃度を0.5重量%とした以外は実施例1と同様にして実施例3の角形非水電解質二次電池を作成した。

【0025】【実施例4】上記実施例1の電池で用いた非水電解液中のDMFの濃度を0.1重量%とした以外は実施例1と同様にして実施例4の角形非水電解質二次電池を作成した。

【0026】【比較例1】上記実施例1の電池で用いた非水電解液として、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝3：7（体積比）の混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1.2mol/l溶解させたものをを用いた以外は実施例1と同様にして比較例1の角形非水電解質二次電池を作成した。

【0027】【実施例5】図2は本発明非水電解質二次電池の他の一実施例を示す外観図であり、正極板と隔離体と負極板とからなる長円形巻回型の発電要素12が非水系の電解液（図示省略）とともに金属ラミネート樹脂フィルムを熱溶着してなる金属ラミネート樹脂フィルム

からなる袋状単電池ケース 11 に収納されている。13 は発電要素の巻回中心軸、14 は正極リード、15 は負極リードである。

【0028】正極活物質にはリチウムコバルト複合酸化物を用いた。正極板は集電体に上記のリチウムコバルト複合酸化物が活物質として保持したものである。集電体は厚さ  $6\mu\text{m}$  の PET 膜の両面に厚さ  $4\mu\text{m}$  のアルミニウム箔を重ねあわせて接着剤で接着することによって得たものである。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 6 重量%と導電剤であるアセチレンブラック 3 重量%とを活物質 91 重量%とともに混合し、適宜 N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、その集電体材料の両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0029】負極板は、集電体の両面に、ホスト物質としてのグラファイト（黒鉛）92 重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 8 重量%とを混合し、適宜 N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製したものを塗布、乾燥することによって製作した。負極板の集電体は、厚さ  $12\mu\text{m}$  の PET 膜の両面に銅をスパッタリングした後、厚さ  $1\mu\text{m}$  の銅を電解メッキすることによって得たものを用いた。

【0030】隔離体はポリエチレン微多孔膜とし、また、電解液は、LiPF<sub>6</sub> を  $1\text{mol/l}$  含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート = 4 : 6（体積比）の混合液に、DMF を 0.1 重量%添加したものを使用した。

【0031】極板の寸法は、正極板が厚さ  $180\mu\text{m}$ 、幅  $49\text{mm}$ 、セパレータが厚さ  $25\mu\text{m}$ 、幅  $53\text{mm}$ 、負極板が厚さ  $170\mu\text{m}$ 、幅  $51\text{mm}$  であり、正極板及び負極板にそれぞれリード端子を溶接し、順に重ね合わせてポリエチレンの長方形の巻芯を中心として、長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に\*

\* 長円渦状に巻回して、 $50 \times 35 \times 4\text{mm}$  の大きさの発電要素とした。

【0032】そして、電極の絶縁部分をポリエチレンからなる巻き止め用テープ（ここでは接着剤が片面に塗布されている）で電極幅（発電要素の巻回中心軸と平行な発電要素の長さ）に相当する長さを、巻回中心軸と平行な発電要素側壁部分に貼り付け、発電要素を巻き止め固定した。

【0033】これを金属ラミネート樹脂フィルムケースに、長円形巻回型発電要素はその巻回中心軸が袋状金属ラミネート樹脂フィルムケースの開口面におおむね垂直方向となるように収納し、リード端子を固定して密封し、電解液を、各電極と隔離体が十分湿潤し、発電要素外にフリーな電解液が存在しない量を真空注液した。最後に、密封溶着を行って、公称容量  $600\text{mAh}$  のラミネート単電池を試作した。

【0034】〔実施例 6〕上記実施例 5 の電池で用いた非水電解液中の DMF の濃度を 0.5 wt% とした以外は実施例 5 と同様にして実施例 6 の非水電解質二次電池を作成した。

【0035】〔比較例 2〕上記実施例 5 の電池で用いた非水電解液として、LiPF<sub>6</sub> を  $1\text{mol/l}$  含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート = 4 : 6（体積比）の混合液を用いた以外は実施例 5 と同様にして比較例 2 の非水電解質二次電池を作成した。

【0036】以上のようにして作成した実施例および比較例の非水電解質二次電池について、初期容量を測定した後、充電電流  $600(1\text{C})\text{mA}$  で電圧が  $10\text{V}$  に達するまで過充電をおこない、電池ケースの破損の有無を観察した。実施例および比較例の結果を以下に示す。

【0037】

【表 1】

電池	DMF 含有量 重量%	初期容量 mAh	電池ケース破損の有無 (安全弁、ラミネート溶着部除く)
実施例 1	5	598	無し
実施例 2	1	607	無し
実施例 3	0.5	610	無し
実施例 4	0.1	610	無し
比較例 1	0	612	有り
実施例 5	0.1	601	無し
実施例 6	0.5	600	無し
比較例 2	0	603	有り

【0038】表 1 のように、実施例 1、2、3、4、5 および 6 の電池は、DMF を含まない比較例 1 および 2 の電池に比べて、初期容量はほぼ同じであり、また過充電試験による電池の破損もなかったことから、非水電解質リチウム二次電池の電解液中に DMF を添加することにより耐過充電性能が向上することがわかった。

【0039】

【発明の効果】本願発明によれば、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵

・放出する炭素材料からなる負極と、非水電解液とを備えた電池において、前記非水電解液中に、DMF を含ませることで耐過充電性能に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明非水電解質二次電池の一実施例を示す角形電池の縦断面図

【図 2】本発明非水電解質二次電池の他の一実施例を示す外観図

(5)

特開2001-357875

7

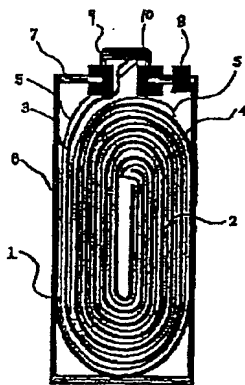
8

【符号の説明】

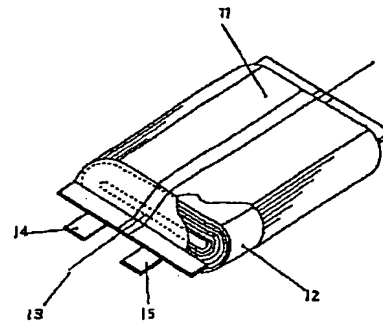
- 1 角形非水電解質二次電池
- 2 電極群
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 電池ケース
- 7 電池蓋

- \* 8 安全弁
- 9 正極端子
- 10 正極リード
- 11 袋状単電池ケース
- 12 発電要素
- 13 発電要素の巻回中心軸
- 14 正極リード
- \* 15 負極リード

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 北野 真也  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 森 澄男  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内

(72)発明者 田川 昌宏  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
(72)発明者 桑原 義弘  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地 日本電池株式会社内  
Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM04  
AM05 AM06 AM07 BJ02 BJ14